

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-049218

(43)Date of publication of application : 19.02.1990

(51)Int.CI.

G11B 5/72  
G11B 5/708

(21)Application number : 63-238415

(22)Date of filing : 22.09.1988

(71)Applicant : SONY CORP

(72)Inventor : KONDO HIROFUMI  
CHIBA KAZUNOBU  
IMAI MIKI

(30)Priority

Priority number : 63133926 Priority date : 31.05.1988 Priority country : JP

## (54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To maintain an adhesive property and a lubricating effect over a long period of time by holding a specific lubricating agent in the recording medium.

**CONSTITUTION:** The perfluoropolyether ester of carboxylic acid is held as the lubricating agent into the magnetic recording medium. The soln. of the lubricating agent is top coated on the surface of the thin metallic film in case of the recording medium of a thin metallic film type. The coated amt. thereof is 0.5-100mg/m<sup>2</sup>, more preferably 1-20mg/m<sup>2</sup>. The method of holding the lubricating agent into the lubricating agent of a coating type includes a method of internally adding the lubricating agent into the magnetic coated film and a method of top coating the same or combination methods of both, etc. The lubricating agent is added at 0.2-20pts.wt. per 100pts.wt. resin binder in case of the internal addition. Other known lubricating agents may be combined with this lubricating agent. The combination use of an extreme pressure additive is equally well. Further, a rust inhibitor may be used in combination.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-49218

⑬ Int. Cl.

G 11 B 5/72  
5/708

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特願 昭63-238415

⑯ 出願 昭63(1988)9月22日

優先権主張 ⑮ 昭63(1988)5月31日 ⑯ 日本(JP) ⑯ 特願 昭63-133926

⑰ 発明者 近藤 洋文 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

⑰ 発明者 千葉 一信 東京都品川区北品川6丁目5番6号 ソニー・マグネ・プロダクツ株式会社内

⑰ 発明者 今井 美樹 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

⑯ 出願人 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号

⑯ 代理人 弁理士 小池 晃 外2名

#### 明細書

##### 1. 発明の名称

磁気記録媒体

##### 2. 特許請求の範囲

非磁性支持体上に磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、

潤滑剤としてカルボン酸のパーフルオロポリエーテルエステルが保持されていることを特徴とする磁気記録媒体。

##### 3. 発明の詳細な説明

###### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に関するものであり、特に潤滑剤に関するものである。

###### 〔従来の技術〕

従来より磁気記録媒体としては、非磁性支持体上に  $\tau$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Coを含有する  $\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、Coを含有す

る  $\tau$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\tau$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と  $\text{Fe}_2\text{O}_4$  とのベルトライド化合物、 $\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、Coを含有するベルトライド化合物、 $\text{CoO}_2$ 等の酸化物強磁性粉末あるいは  $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  等を主成分とする合金強磁性粉末等の粉末磁性材料を塗化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、ポリエチル樹脂、ポリウレタン樹脂等の有機バインダー中に分散せしめた磁性塗料を塗布・乾燥することにより作製される塗布型の磁気記録媒体が広く使用されている。

これに対して、高密度磁気記録への要求の高まりとともに、Co-Ni合金等の強磁性金属材料を、メッキや真空薄膜形成技術(真空蒸着法やスパッタリング法、イオンプレーティング法等)によってポリエチルフィルムやポリイミドフィルム等の非磁性支持体上に直接被着した、いわゆる強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体が提案され、注目を集めている。この強磁性金属薄膜型磁気記録媒体は、抗磁力や角形比等に優れ、短波長での電磁変換特性に優れるばかりでなく、磁性層の厚みを極めて薄くすることが可能であるため記録磁盤や再

## 特開平2-49218 (2)

生時の厚み損失が著しく小さいこと、磁性層中に非磁性材である有機バインダーを混入する必要がないため磁性材料の充填密度を高めることができること等、数々の利点を有している。

しかしながら、上述の強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体では、磁性層裏面の平滑性が極めて良好であるために実質的な接触面積が大きくなり、擦着現象（いわゆるはりつき）が起こり易くなったり摩擦係数が大きくなる等、耐久性や走行性等に欠点が多く、その改善が大きな課題となっている。一般に、磁気記録媒体は磁気信号の記録・再生の過程で磁気ヘッドとの高速相対運動のもとにおかれ、その際走行が円滑にかつ安定な状態で行われなければならない。また、磁気ヘッドとの接触による摩耗や損傷はなるべく少ないほうがよい。

そこで例えば、上記磁気記録媒体の磁性層上に潤滑剤を塗布して保護膜を形成することにより、上記耐久性や走行性を改善することが試みられている。

バーフルオロポリエーテル等の潤滑剤を内添しようとすると、汎用溶媒を使用することができず、さらに例えば、結合剤と潤滑剤の相溶性が悪いことから、前記潤滑剤の持つ特性を充分に生かすことはできない。

そこで本発明は、如何なる使用条件においても密着性や潤滑性が保たれ、かつ長期に亘り潤滑効果が持続する潤滑剤を提供し、走行性、耐久性に優れた磁気記録媒体を提供することを目的とするものである。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、上述の目的を達成せんものと観察研究を重ねた結果、カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを添加した潤滑剤が、この目的に適合することを見出し本発明を完成するに至ったものである。

すなわち本発明は、非磁性支持体上に磁性層が形成されてなる磁気記録媒体において、潤滑剤としてカルボン酸のバーフルオロポリエーテルエス

## 〔発明が解決しようとする課題〕

ところで、上述のように潤滑剤を塗布して保護膜を形成した場合には、この保護膜が磁性層に対して良好な密着性を示し、かつ高い潤滑効果を発揮することが要求される。上記強磁性金属薄膜型の磁気記録媒体の場合には、最初のうちは摩擦係数が低減して走行性が良くなるが、上記潤滑剤の強磁性金属薄膜に対する付着力が弱いので、次第にこの潤滑剤が磁気ヘッド等で削り取られてしまい効果が減じてしまう。

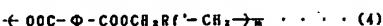
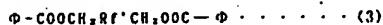
また、これら密着性や潤滑効果は、熱帯、亜熱帯地方や寒帯地方等のような温度条件の厳しい場所でも優れたものでなければならない。

しかしながら、従来広く用いられている潤滑剤の使用温度範囲は限られており、常温と比較すると高温や低温での特性が悪く、特に0～-5℃のような低温下で固体化または凍結するものが多い。そのため充分に潤滑効果を発揮させることができなかった。

一方、塗布型の磁気記録媒体において磁性層に

テルが保持されていることを特徴とするものである。

ここで、本発明で潤滑剤として使用されるカルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルは、例えば、一般式



のいずれかで表されるものである。

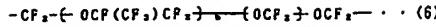
ここで、式中の $\Phi$ はベンゼン環、ナフタレン環等の炭化水素系芳香環であり、複素環を有する化合物であってもよい。また、芳香環の置換基としてハロゲン、ニトロ基、シアノ基、アルキル基等を含有していてもよい。一方、Rはアルキル基を表し、特に炭素数11以上の長鎖アルキル基であることが好ましい。 $n$ 、 $l$ は1以上6以下の自然数であり、 $m$ は2以上の自然数である。

また、上記式中の $Rf'$ 、 $Rf''$ はバーフルオロポリエーテル基である。例えば $Rf'$ は一般式

## 特開平2-49218 (3)



や、一般式



又は、一般式



で表されるものである。

また、例えば  $R'$  は一般式



又は、一般式



で表されるものである。ここで、式中 a, b, c, d, e, f は 1.0 乃至 5.0 の範囲にある自然数であることが好ましい。勿論バーフルオロポリエーテルであればこれらに限らない。

本発明が適用される磁気記録媒体は、金属薄膜型と塗布型に大別することができるが、かかる金属薄膜型の磁気記録媒体に前記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを保持せしめる方法としては、金属磁性薄膜の表面にトップコートする方法がある。トップコートする場合にその被

合金属等からなる面内磁化記録金属磁性膜や、Co-Cr 系合金膜、Co-O 系薄膜等の垂直磁化記録金属磁性膜が例示される。

特に、面内磁化記録金属磁性薄膜の場合、予め非磁性支持体上に Bi, Sb, Pb, Sn, Ga, In, Ge, Si, Ti 等の低融点非磁性材料の下地膜を形成しておき、金属磁性材料を垂直方向から蒸着あるいはスパッタし、磁性金属薄膜中にこれら低融点非磁性材料を拡散せしめ、配向性を解消して面内等方性を確保するとともに、抗磁力を向上するようにしてもよい。

また、前述の如きハードディスクとする場合には、金属磁性薄膜表面に、カーボン膜、ダイヤモンド膜、酸化クロム膜、SiO<sub>2</sub> 膜等の硬質保護膜を形成するようにしてもよい。

一方、塗布型の磁気記録媒体に前記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを保持せしめる方法としては、磁性塗膜中に内添する方法、磁性層の表面にトップコートする方法、あるいはこれら両者の併用等がある。

着方法としては、当該カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステル溶液に溶解し得られた溶液を塗布（例えばスピンドルコート）もしくは噴霧するか、あるいは逆にこの溶液中に磁気記録媒体を浸漬すればよい。

前記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを金属磁性薄膜の表面にトップコートする場合には、その塗布量は 0.5 ~ 100 mg/m<sup>2</sup> であるのが好ましく、1 ~ 20 mg/m<sup>2</sup> であるのがより好ましい。この塗布量が 0.5 mg/m<sup>2</sup> 未満では、本発明による摩擦係数の低下、耐摩耗性、耐久性の向上という効果が顯れず、一方 100 mg/m<sup>2</sup> より多いと、摺動部材と強磁性金属薄膜との間ではりつき現象が起り、却って走行性が悪くなる。

磁性層である金属磁性薄膜は、メッキやスパッタリング、真空蒸着等の PVD の手法により連続膜として形成されるもので、Fe, Co, Ni 等の金属や Co-Ni 系合金、Co-Pt 系合金、Co-Ni-Pt 系合金、Fe-Co 系合金、Fe-Ni 系合金、Fe-Co-Ni 系合金、Fe-Ni-B 系合金、Fe-Co-B 系合金、Fe-Co-Ni-B 系

この時、従来の潤滑剤は汎用の溶剤に溶けないため、例えばフレオン系の溶剤に潤滑剤を溶かして内添、あるいはトップコートしていた。しかし、本発明においては、カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルがアルコール系の溶剤に可溶であるため、フレオン系の溶剤を用いずに前記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを潤滑剤として磁性塗料中に内添、あるいは磁性層の表面にトップコートすることが可能である。

ここで、前記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを磁性層中に内添する場合には、従来の潤滑剤に増す量を添加し、例えば樹脂結合剤 1.0 重量部に対して 0.2 ~ 2.0 重量部添加する。

また、前記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを磁性層の表面にトップコートする場合も、従来の潤滑剤に増す量を塗布すればよく、例えばその塗布量は 0.5 ~ 100 mg/m<sup>2</sup> であることが好ましく、1 ~ 20 mg/m<sup>2</sup> であることがより好ましい。

## 特開平2-49218 (4)

塗布型の磁性層も、従来より公知の磁性材を用い従来より公知の方法によって塗布すれば良い。

従って、使用できる強磁性粉末としては、強磁性酸化鉄粒子、強磁性ニ酸化クロム、強磁性合金粉末、六方晶系パリウムフェライト微粒子、磁化鉄等が挙げられる。

上記強磁性酸化鉄粒子としては、一般式  $FeO_x$  で表した場合、 $x$  の値が 1.33 と  $x \leq 1.50$  の範囲にあるもの、即ちマグヘマイト ( $r - Fe_2O_3, x = 1.50$ )、マグнетাইト ( $Fe_3O_4, x = 1.33$ ) 及びこれらの固溶体 ( $FeO_x, 1.33 < x < 1.50$ ) である。これら強磁性酸化鉄には、抗磁力をあげる目的でコバルトを添加してもよい。コバルト含有酸化鉄には、大別してドープ型と被着型の 2 種類がある。

上記強磁性ニ酸化クロムとしては、 $CoO$ 、あるいはこれらに抗磁力を向上させる目的で  $Re, Sn, Te, Sb, Fe, Ti, V, Mn$  等の少なくとも一種を添加したものを使用できる。

強磁性合金粉末としては、 $Fe, Co, Ni, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Co-Ni, Co-Ni, Fe-Co-B, Fe-Co-Co-B, Mn-Bi$ 、

$Mn-Al, Fe-Co-V$  等が使用でき、またこれらに種々の特性を改善する目的で  $Al, Si, Ti, Cr, Mo, Cu, Zn$  等の金属成分を添加してもよい。

上述のカルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルは、単独で磁気記録媒体の潤滑剤として使用してもよいが、従来公知の潤滑剤と組み合わせて用いてもよい。あるいは、バーフルオロアルキルカルボン酸エステル、カルボン酸バーフルオロアルキルアミド、バーフルオロアルキルカルボン酸バーフルオロアルキルアミド、あるいはこれらの複数体と組み合わせて使用することも可能である。

さらに、より厳しい条件に対処し潤滑効果を持続させるために重量比 30 : 70 ~ 70 : 30 程度の配合比で極圧剤を併用してもよい。

極圧剤は、境界潤滑領域において部分的に金属接触を生じたときにこれに伴う摩擦熱によって金属面と反応し、反応生成物皮膜を形成することにより摩擦・摩耗防止作用を行うものであって、リン系極圧剤、イオウ系極圧剤、ハロゲン系極圧剤、

有機金属系極圧剤、複合型極圧剤等のいずれも使用できる。

また、上述の潤滑剤、極圧剤の他、必要に応じて防錆剤を併用してもよい。

防錆剤としては、通常この種の磁気記録媒体の防錆剤として使用されるものであればいずれも使用でき、例えばフェノール類、ナフタル類、キノン類、亞素原子を含む複素環化合物、酸素原子を含む複素環化合物、硫黄原子を含む複素環化合物等である。

防錆剤は、前記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを含む潤滑剤と混合して用いてもよいが、防錆剤層を塗布した後に潤滑剤層を塗布するというように、2 層以上に分けて被着すると効果が高い。このように 2 層に分けて塗布する場合には、上記防錆剤の塗布量としては先の潤滑剤と同様 0.5 ~ 100 mg/m<sup>2</sup> であるのが好ましく、1 ~ 20 mg/m<sup>2</sup> であるのがより好ましい。塗布量が 0.5 mg/m<sup>2</sup> 未満では、耐錆性改善の効果が不足し、逆に 100 mg/m<sup>2</sup> より多いと走行性等に問題が生ず

る。

また、本発明の磁気記録媒体において、磁性層の他にバックコート層や下塗層等が必要に応じて形成されていてもよい。

例えば、バックコート層は樹脂結合剤に導電性を付与するためのカーボン系微粉末や表面粗度をコントロールするための無機顔料を添加し塗布形成されるものである。

上記バックコート層に本発明のカルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを潤滑剤として内添、あるいはトップコートにより含有せしめることが可能である。あるいは磁性層とバックコート層にいずれも前記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを潤滑剤として内添、トップコートする等、種々の組み合わせも可能である。

上記金属薄膜及び塗布型の磁気記録媒体において、非磁性支持体は従来公知のものがいずれも使用可能で、何等限定されるものではない。

例示するならば、非磁性支持体としては、ポリエステル類、ポリオレフィン類、セルロース誘導

## 特開平2-49218 (5)

体、ビニル系樹脂、ポリイミド類、ポリアミド類、ポリカーボネート等に代わられるような高分子材料により形成される高分子支持体や、アルミニウム合金、チタン合金等からなる金属基板、アルミニナガラス等からなるセラミックス基板、ガラス基板等である。その形状も何等限定されるものではなく、テープ状、シート状、ドラム状等、如何なる形態であってもよい。さらに、この非磁性支持体は、その表面性をコントロールするために、微細な凹凸が形成されるような表面処理が施されたものであってもよい。

ここで、非磁性支持体にAl合金板やガラス板等の剛性を有する基板を使用した場合には、基板表面にアルマイト処理等の酸化皮膜やNi-P皮膜等を形成してその表面を硬くするようにしてもよい。

## 〔作用〕

カルボン酸のパーカルオロポリエーテルエスチルは、相溶性が大きく、表面エネルギーの低下に優れた作用がある。特に二官能性の(テレフタル

ルボン酸の酸性度を下げて経時変化を防いでいる。これに対して、パーカルオロカルボン酸エスチルはパーカルオロポリエーテルの末端がカルボン酸のエスチル化合物であり、これら化合物(つまり、パーカルオロアルキル基に結合したカルボン酸)はフッ素の電子吸引性のために強酸となり、非常に加水分解を行い易く経時劣化が激しいものである。このため瞬時クロックが起こりやすい。

(以下余白)

酸系)溶剤は上記表面エネルギーの低下が頭著であり、磁性層の表面エネルギーは、本発明の潤滑剤を使用しない場合 $4.4 \text{ mJ/m}^2$ であるが、本発明の潤滑剤を用いた場合 $1.0 \sim 1.3 \text{ mJ/m}^2$ まで低下させることが可能となる。この値はテフロン等のフッ素系樹脂の値よりも小さく、摩擦係数の低下に寄与し、優れた潤滑作用を發揮する。

また、カルボン酸のパーカルオロポリエーテルエスチルはパーカルオロポリエーテル単独の場合よりも溶解性が向上し、種々の成化水素系(例えば、ヘキサン、石油エーテル等)及びアルコール系の溶剤にも可溶となり、フレオン系溶剤を使用しなくともよくなる。

同時に、この耐久性は高温多湿あるいは低温下等の厳しい条件下においても損なわれることはない。

また、カルボン酸のパーカルオロポリエーテルエスチルでは、パーカルオロポリエーテルは末端がアルコールであり、それがベンゼン環を持つカルボン酸とエスチル結合を形成しているため、カ

## 〔実施例〕

以下、本発明の具体的な実施例について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

以下の実施例では、蒸着型及び塗布型の磁気記録媒体に適用し、その特性を評価した。そこで、先ず、各磁気記録媒体の作製方法について述べる。なお、作製した磁気記録媒体は、蒸着型の磁気テープ及びハードディスク、塗布型の磁気テープのである。

## 〔蒸着型磁気テープの作製方法〕

$1.4 \mu$  厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに斜め蒸着法によりCoを蒸着させ、膜厚1000Åの強磁性金属薄膜を形成した。

次に、この強磁性金属薄膜表面上に潤滑剤としてカルボン酸のパーカルオロポリエーテルエスチルを塗布量が $5 \text{ mg/m}^2$ となるように塗布し、 $1/2$ インチ幅に裁断してサンプルテープを作製した

## 特開平2-49218 (6)

## &lt;ハードディスクの作製方法&gt;

非磁性金属下地層として厚さ15μmのNi-Mg合金基板（厚さ1.5mm、外径95mm、内径25mm）を容易し、この非磁性金属下地層上に圧力 $1 \times 10^{-4}$ Torr、基板温度150°Cの条件でBiを電子ビーム蒸着して膜厚200Åの低融点金属下地膜を形成した。

次いでこの低融点金属下地膜上に、同様に圧力 $1 \times 10^{-4}$ Torr、基板温度150°Cの条件でCoを電子ビーム蒸着し、膜厚1000Åの金属磁性薄膜を形成し、さらに真空蒸着法によりこの金属磁性薄膜上にカーボン保護膜を形成した。

最後に、このカーボン保護膜の表面に、カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを潤滑剤として接着し、サンプルハードディスクを作製した。

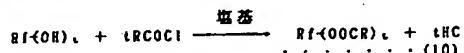
## &lt;塗布型磁気テープの作製方法&gt;

Co被着 $\tau$ · $\text{Fe}_2\text{O}_3$  100重量部

また、本実施例では、上記カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルの具体的な例として、長鎖アルキルカルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステル（長鎖アルキル基を有するバーフルオロポリエーテル）と芳香族カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステル（芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテル）の2種類を用いた。

これらカルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルは、以下のようにして合成される。

## 合成例



ここで、tは自然数を、Rfは長鎖アルキル基又は芳香環を有する炭化水素基を、Rfはバーフルオロポリエーテルを示す。つまり、水酸基を一個以上有するバーフルオロポリエーテルとカルボン酸クロリドを反応させれば容易に合成可能である。なお、副生するHClは、塩基例えばビリジン、ト

塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 10.5重量部  
(U. C. C. 社製、V A C H)

ポリウレタン樹脂 10.5重量部  
(日本ポリウレタン社製、M-5033)

カーボン（導電防止剤） 5重量部  
レシチン（分散剤） 1重量部

メチルエチルケトン 150重量部  
メチルイソブチルケトン 150重量部

上記組成物を基本組成物とし、該基本組成物に潤滑剤としてカルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを1.5重量部添加しボールミルにて24時間混合してからフィルターを通して取り出し、更に硬化剤を4重量部添加して30分間搅拌した。

この磁性塗料を12μm厚のポリエチレンテレフタレートベース上に乾燥後の厚みが5μmとなるよう塗布し、磁場配向を行った後乾燥し巻き取った。これをカレンダー処理した後1/2インチ幅に裁断し、サンプルテープを作製した。

リエチルアミン等を加えることにより中和する。上記合成したエステルは、真空蒸留あるいはカラムクロマトグラフィーによって精製が可能である。

具体的な合成法としては、例えばバーフルオロポリエーテルRfとして、一般式 $-\text{CH}_2-\text{CP}_t\text{O}-\text{(C}_2\text{F}_5\text{O})_z-\text{(CP}_t\text{O})_y-\text{CP}_t\text{O}-\text{CH}_2-$  (11)（ここで、z, yは自然数を表す。）で示されるものを用いたとき、2倍当量のリノレン酸クロリドを2倍当量のトリエチルアミンの存在下で滴下した。滴下終了後一夜搅拌し、水で十分洗浄した後カラムクロマトグラフィーで精製した。溶出液はn-ヘキサンである。

以上の合成方法に従い、長鎖アルキル基とバーフルオロポリエーテル基の種類を変えて化合物を9種類（化合物1～化合物9）合成した。合成した化合物を第1表に示す。

（以下余白）

## 特開平2-49218 (7)

第1表

	バーフルオロポリエーテル基 (Rf)	長鎖アルキル基 (R)
化合物1	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{-(CF}_2\text{O})_m\text{-CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$
化合物2	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{-(CF}_2\text{O})_m\text{-CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$
化合物3	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{-(CF}_2\text{O})_m\text{-CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$
化合物4	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{-(CF}_2\text{O})_m\text{-CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}-\text{C}_6\text{H}_4-$
化合物5	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$
化合物6	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$
化合物7	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}-\text{C}_6\text{H}_4-$
化合物8	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{-(CF}_2\text{O})_m\text{-CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$
化合物9	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n\text{-(CF}_2\text{O})_m\text{-CF}_2\text{CH}_2-$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$

上記第1表中の化合物1の赤外線吸収スペクトル  
(第1図に示す。)を見ると $3000\text{cm}^{-1}$ に二重結合の  
CH伸縮振動、 $2930, 2850\text{cm}^{-1}$ にCH単結合の伸縮振動

第2表

	芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテル
化合物10	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf}$
化合物11	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'-CH}_2\text{-COOC-C}_6\text{H}_4-$
化合物12	$\text{Rf'-CH}_2\text{-COOC-C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'}$
化合物13	$-(\text{COOC-C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'-CH}_2)_2-$
化合物14	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'-COOC-C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'}$
化合物15	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'-CH}_2\text{-COOC-C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'}$
化合物16	$\text{Rf'-CH}_2\text{-COOC-C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'-COOC-C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'}$
化合物17	$\text{Rf'-CH}_2\text{-COOC-C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'}$
化合物18	$\text{Rf'-CH}_2\text{-COOC-C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{-Rf'}$

が見られ、またカルボニル基の伸縮振動が $1760\text{cm}^{-1}$ にあること、 $1320\sim 1160\text{cm}^{-1}$ にかけてのCFの大きい伸縮振動があることから前記化合物1が同定できる。

同様に、芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを9種類(化合物10～化合物18)合成した。

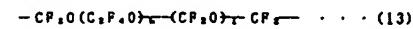
第2表に合成した芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを示す。

(以下余白)

なお、表中Rf, Rf'はバーフルオロポリエーテル基を表し、Rf'は一般式



また、Rf'は一般式



で表されるものであり、式中g, h, iは1.0～5.0の自然数である。

上記第1表及び第2表に示す化合物を使用して以下に示す磁気記録媒体を作製した。

先ず、蒸着型のサンプルテープを作製した。

## 実施例1～実施例18

実施例1～実施例18として、前記蒸着型の磁気テープの作製方法中カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを第1表及び第2表に示す化合物1～化合物18とし、サンプルテープを作製した。ここで実施例1～実施例9は潤滑剤として前記長鎖アルキルエステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いたものであり、実施例10

## 特開平2-49218 (8)

～実施例1～8は潤滑剤として芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いたものである。

## 比較例A及び比較例B

比較例A及び比較例Bとして、前記蒸着型の磁気テープの作製方法中カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを第3表に示す化合物A及び化合物Bとしてサンプルテープを作製した。

第3表

化合物	
化合物A	$\text{ROCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{C}_2\text{F}_4 \xrightarrow{x} (\text{CF}_2\text{O})_y \text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})$
化合物B	$\text{P}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O} \xrightarrow{y} \text{CF}_2\text{CP}_2\text{CH}_2\text{OH})$

なお、第3表中x, yは自然数を表す。

## 比較例C

比較例Cとして、全く潤滑剤を被着しないサンプルテープも作製した。

上述のようにして作製した実施例1～実施例1

第4表aには長鎖アルキルエステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いた実施例1～実施例9の結果を示す。

第4表a

	条件	摩擦係数	スチル耐久性 (分)	シャトル耐久性 (回)
実施例1	25°C, 60%RH	0.21	>60	>150
	-5°C	0.20	>60	>150
実施例2	40°C, 30%RH	0.22	>60	>150
	25°C, 60%RH	0.18	>60	>150
実施例3	-5°C	0.19	>60	>150
	40°C, 30%RH	0.21	>60	>150
実施例4	25°C, 60%RH	0.20	>60	>150
	-5°C	0.22	>60	>150
実施例5	40°C, 30%RH	0.23	>60	>150
	25°C, 60%RH	0.22	>60	>150
実施例6	-5°C	0.24	>60	>150
	40°C, 30%RH	0.21	>60	>150
実施例7	25°C, 60%RH	0.22	>60	>150
	-5°C	0.21	>60	>150
実施例8	40°C, 30%RH	0.22	>60	>150
	25°C, 60%RH	0.20	>60	>150
実施例9	-5°C	0.21	>60	>150
	40°C, 30%RH	0.20	>60	>150

第4表bには芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いた実施例10～実施例18の結果を示す。

第4表b

	条件	摩擦係数	スチル耐久性 (分)	シャトル耐久性 (回)
実施例10	25°C, 60%RH	0.34	>120	>150
	-5°C	0.35	>60	>150
実施例11	40°C, 30%RH	0.37	>60	>150
	25°C, 60%RH	0.29	>120	>150
実施例12	-5°C	0.31	>60	>150
	40°C, 30%RH	0.30	>60	>150
実施例13	25°C, 60%RH	0.25	>120	>150
	-5°C	0.27	>60	>150
実施例14	40°C, 30%RH	0.27	>60	>150
	25°C, 60%RH	0.25	>120	>150
実施例15	-5°C	0.26	>60	>150
	40°C, 30%RH	0.26	>60	>150
実施例16	25°C, 60%RH	0.28	>120	>150
	-5°C	0.28	>60	>150
実施例17	40°C, 30%RH	0.29	>60	>150
	25°C, 60%RH	0.24	>120	>150
実施例18	-5°C	0.25	>60	>150
	40°C, 30%RH	0.26	>60	>150
実施例19	25°C, 60%RH	0.28	>120	>150
	-5°C	0.28	>60	>150
実施例20	40°C, 30%RH	0.30	>60	>150
	25°C, 60%RH	0.28	>120	>150
実施例21	-5°C	0.29	>60	>150
	40°C, 30%RH	0.30	>60	>150
実施例22	25°C, 60%RH	0.28	>120	>150
	-5°C	0.29	>60	>150
実施例23	40°C, 30%RH	0.30	>60	>150
	25°C, 60%RH	0.29	>120	>150
実施例24	-5°C	0.30	>60	>150
	40°C, 30%RH	0.30	>60	>150

特開平2-49218 (9)

第5表には比較例A～比較例Cの結果を示す。

第5表

	条件	摩擦係数	スチル耐久性 (分)	シャトル耐久性 (回)
比較例A	25℃, 60%RH	0.22	30	120
	-5℃	0.24	13	115
	40℃, 30%RH	0.25	15	101
比較例B	25℃, 60%RH	0.24	25	120
	-5℃	0.24	15	105
	40℃, 30%RH	0.26	16	98
比較例C	25℃, 60%RH	0.90	2	3
	-5℃	—	—	—
	40℃, 30%RH	—	—	—

第4表～第5表から明らかなように、本発明を適用した各実施例は、常温、高温、低温の各条件下で摩擦係数が小さく、走行が極めて安定しており、100回シャトル走行後もテープ表面の損傷は全く見られず、150回シャトル走行を行っても出力の3dB低下は見られなかった。またスチル耐久性も極めて良い値を示している。これに対して、比較例のテープでは、摩擦係数がシャトル走行回数が多くなるにつれて大となり、走行も不安定でテープの摩耗が見られ、耐久性も悪いものであつ

上述のようにして作製した実施例19～実施例36、比較例D～比較例Eの各サンプルディスクについて、コンタクト・スタート・ストップ(CSS)試験により、CSS2万回終了後の摩擦係数について調べた。その結果を以下の第6表a、第6表b及び第7表に示す。

第6表aには長鎖アルキルエステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いた実施例19～実施例27の結果を示す。

第6表a

	CSS2万回後の摩擦係数
実施例19	0.32
実施例20	0.31
実施例21	0.34
実施例22	0.29
実施例23	0.33
実施例24	0.31
実施例25	0.30
実施例26	0.35
実施例27	0.34

た。

次に、ハードディスクで評価した。

## 実施例19～実施例36

実施例19～実施例36として、前記ハードディスクの作製方法中、カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを第1表及び第2表に示す化合物A～化合物18とし、サンプルディスクを作製した。ここで、実施例19～実施例27は潤滑剤として長鎖アルキルエステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いたものであり、実施例27～実施例36は芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いたものである。

## 比較例D及び比較例E

比較例D及び比較例Eとして、前記ハードディスクの作製方法中、カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを第3表に示す化合物A又は化合物Bとしてサンプルディスクを作製した。

第6表bには芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いた実施例28～実施例36の結果を示す。

第6表b

	CSS2万回後の摩擦係数
実施例28	0.35
実施例29	0.37
実施例30	0.36
実施例31	0.24
実施例32	0.40
実施例33	0.25
実施例34	0.31
実施例35	0.28
実施例36	0.35

第7表には比較例D及び比較例Eの結果を示す。

第7表

	CSS2万回後の摩擦係数
比較例D	0.55
比較例E	0.59

第6表～第7表から明らかなように、CSS試験においても本発明の各実施例は摩擦係数が小さく、また、比較例のディスクでは摩擦係数が大きく耐久性に劣ることがわかる。

特開平2-49218 (10)

次に塗布型の磁気テープで評価した。

実施例3.7～実施例5.4

実施例3.7～実施例5.4として、前記塗布型の磁気テープの作製方法中、カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを第1表及び第2表に示す化合物1～化合物18とし、サンプルテープを作製した。ここで実施例3.7～実施例4.5は潤滑剤に前記長鎖アルキルエステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いたものであり、実施例4.6～実施例5.4は潤滑剤に芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いたものである。

比較例F及び比較例G

比較例F及び比較例Gとして、前記塗布型の磁気テープの作製方法中、カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルを第3表に示す化合物A又は化合物Bとしてサンプルテープを作製した。

第8表aには長鎖アルキルエステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いた実施例3.7～実施例4.5の結果（摩擦係数）を示す。

第8表a

	条件	摩擦係数	
		エージング前	エージング後
実施例37	25°C, 60%RH	0.24	0.25
	40°C, 80%RH	0.27	0.29
実施例38	25°C, 60%RH	0.23	0.26
	40°C, 80%RH	0.24	0.49
実施例39	25°C, 60%RH	0.25	0.31
	40°C, 80%RH	0.27	0.32
実施例40	25°C, 60%RH	0.30	0.31
	40°C, 80%RH	0.27	0.29
実施例41	25°C, 60%RH	0.25	0.27
	40°C, 80%RH	0.26	0.30
実施例42	25°C, 60%RH	0.24	0.26
	40°C, 80%RH	0.25	0.27
実施例43	25°C, 60%RH	0.27	0.28
	40°C, 80%RH	0.26	0.28
実施例44	25°C, 60%RH	0.25	0.27
	40°C, 80%RH	0.27	0.29
実施例45	25°C, 60%RH	0.24	0.26
	40°C, 80%RH	0.26	0.28

(以下余白)

比較例H

比較例Hとして、全く潤滑剤を塗布しないサンブルテープも作製した。

上述のようにして作製された実施例3.7～実施例5.4、比較例F～比較例Hの各サンプルテープについて、温度40°C、相対湿度(RH)80%、温度25°C、相対湿度(RH)60%の各条件のエージング前後における摩擦係数及びスティックスリップについて測定を行った。

実施例3.7～実施例5.4、比較例F～比較例Hの摩擦係数の結果を第8表a、第8表b、第9表に示し、スティックスリップの結果を第10表a、第10表b及び第11表に示す。なおスティックスリップの表中、スティックスリップの結果が良好の場合は○で、不良の場合は×で示す。

(以下余白)

第8表bには芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いた実施例4.5～実施例5.4の結果（摩擦係数）を示す。

第8表b

	条件	摩擦係数	
		エージング前	エージング後
実施例46	25°C, 60%RH	0.28	0.29
	40°C, 80%RH	0.32	0.34
実施例47	25°C, 60%RH	0.28	0.29
	40°C, 80%RH	0.31	0.32
実施例48	25°C, 60%RH	0.26	0.27
	40°C, 80%RH	0.30	0.31
実施例49	25°C, 60%RH	0.27	0.28
	40°C, 80%RH	0.29	0.31
実施例50	25°C, 60%RH	0.31	0.31
	40°C, 80%RH	0.33	0.35
実施例51	25°C, 60%RH	0.30	0.31
	40°C, 80%RH	0.31	0.32
実施例52	25°C, 60%RH	0.30	0.32
	40°C, 80%RH	0.31	0.33
実施例53	25°C, 60%RH	0.29	0.31
	40°C, 80%RH	0.31	0.33
実施例54	25°C, 60%RH	0.27	0.28
	40°C, 80%RH	0.28	0.30

(以下余白)

## 特開平2-49218 (11)

第9表には比較例F～比較例Hの結果(摩擦係数)を示す。

第9表

条件	摩擦係数		
	エージング前	エージング後	
比較例F	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	0.29 0.35	0.36 0.39
比較例G	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	0.32 0.37	0.39 0.42
比較例H	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	0.35 0.45	0.40 0.48

(以下余白)

第10a表には長鎖アルキルエステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いた実施例37～実施例45の結果(スティックスリップ)を示す。

第10表a

条件	スティックスリップ		
	エージング前	エージング後	
実施例37	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例38	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例39	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例40	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例41	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例42	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例43	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例44	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例45	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○

(以下余白)

第10表bには芳香環エステルを有するバーフルオロポリエーテルを用いた実施例45～実施例54の結果(スティックスリップ)を示す。

第10表b

条件	スティックスリップ		
	エージング前	エージング後	
実施例46	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例47	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例48	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例49	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例50	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例51	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例52	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例53	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○
実施例54	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ○	○ ○

(以下余白)

第11表には比較例F～比較例Hの結果(スティックスリップ)を示す。

第11表

条件	スティックスリップ		
	エージング前	エージング後	
比較例F	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ×	○ ×
比較例G	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ×	○ ×
比較例H	25℃, 60%RH 40℃, 80%RH	○ ×	○ ×

第8表～第11表から明らかなように、塗布型における各実施例は、エージングの後においても摩擦係数の低下は少なく、また、エージングの後のスティックスリップにおいても結果は良好であった。これに対して、比較例のテープでは、摩擦係数、スティックスリップ共に結果が悪く、エージング後のみならずエージング前においても結果の悪いものが多く見受けられた。

## 【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、カルボン酸

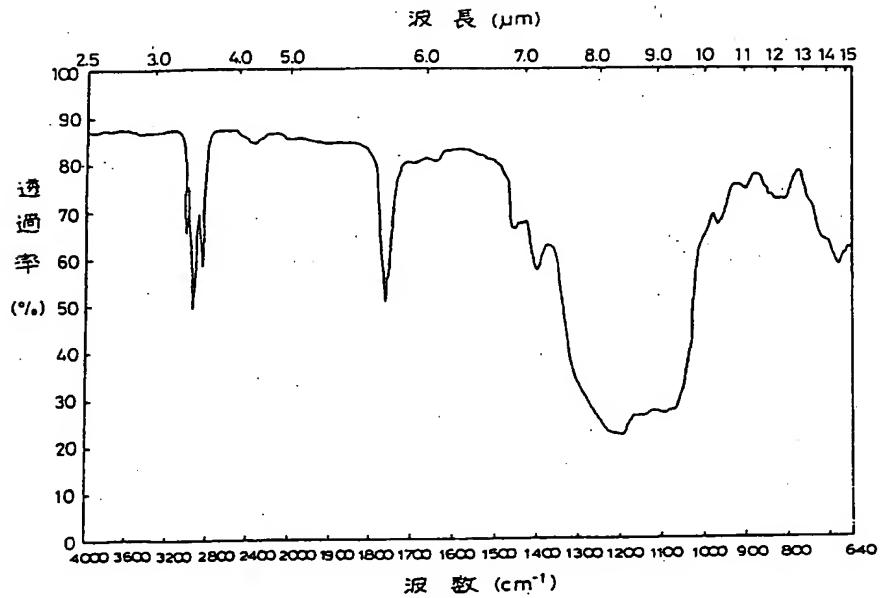
のバーフルオロポリエーテルエステルは、非常に優れた潤滑性を有する化合物であり、金属塗膜型の磁気記録媒体の潤滑剤として有用であるといえる。同時に、この化合物は、汎用の溶剤とも相溶するため、塗布型の磁気記録媒体の潤滑剤としても通用可能である。

また、カルボン酸のバーフルオロポリエーテルエステルは、カルボン酸の酸性度を下げているため、経時変化が少なく瞬時クロックが起こりにくく。

本発明では、高温多湿あるいは低温下等の厳しい条件下においても摩擦係数が小さく、走行安定性や耐摩耗性、温度特性に優れた磁気記録媒体を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は化合物1の赤外線吸収スペクトルを示す特性図である。



第1図